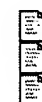
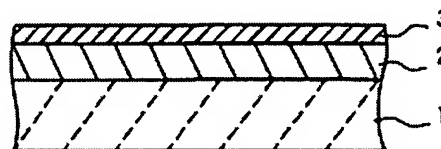


ARTICLE HAVING COMPOSITE HARD COAT LAYER AND METHOD FOR FORMING COMPOSITE HARD COAT LAYER**Publication number:** WO03055679**Publication date:** 2003-07-10**Inventor:** HAYASHIDA NAOKI (JP); TANAKA KAZUSHI (JP)**Applicant:** TDK CORP (JP); HAYASHIDA NAOKI (JP); TANAKA KAZUSHI (JP)**Classification:****- international:** *B05D1/36; C08J7/04; G11B7/24; G11B7/254; G11B7/26; B05D1/36; C08J7/00; G11B7/24; G11B7/26; (IPC1-7): B32B27/16; C08J7/04; G11B7/24; G11B7/26***- European:** C08J7/04; G11B7/24C; G11B7/254; G11B7/26**Application number:** WO2002JP13406 20021220**Priority number(s):** JP20010395491 20011226**Also published as:**EP1462245 (A1)
US2005106404 (A1)
CN1610612 (A)
AU2002360000 (A1)**Cited documents:**JP7268036
JP9159804
JP2001194504**Report a data error here****Abstract of WO03055679**

A method for forming a composite hard coat layer which comprises applying a hard coat material composition containing an active energy ray curable compound on the surface of an article (1) to be provided with a hard coat layer, to form a hard coat material composition layer, applying, on the hard coat material composition layer, a surface layer material containing an active energy ray curable compound having anti-stain function and/or lubricating functions, to form a surface material layer, and irradiating the resultant hard coat material composition layer and surface material layer with an active energy ray, to cure both the layers simultaneously, thereby forming a hard coat layer (2) being present on the surface of the article (1) and an anti-stain surface layer (3) being present on the hard coat layer (2). The method allows the production of an article having a hard coat layer excellent in stain resistance, lubricity, marring resistance and abrasion resistance, at a reduced cost.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/055679 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 7/04, G11B 7/24, 7/26

B32B 27/16,

(74) 代理人: 岡田 正広 (OKADA, Masahiro); 〒540-0010 大阪府 大阪市 中央区 材木町 1 番 6 号 第 1 2 新興ビル 10 階 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13406

(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 20 日 (20.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-395491
2001 年 12 月 26 日 (26.12.2001) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ティーディーケー株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

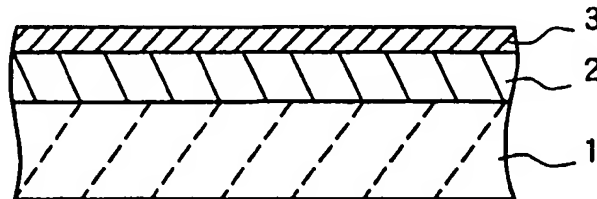
(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林田 直樹 (HAYASHIDA, Naoki) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP). 田中 和志 (TANAKA, Kazushi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ARTICLE HAVING COMPOSITE HARD COAT LAYER AND METHOD FOR FORMING COMPOSITE HARD COAT LAYER

(54) 発明の名称: 複合ハードコート層付き物体及び複合ハードコート層の形成方法



(57) Abstract: A method for forming a composite hard coat layer which comprises applying a hard coat material composition containing an active energy ray curable compound on the surface of an article (1) to be provided with a hard coat layer, to form a hard coat material composition layer, applying, on the hard coat material composition layer, a surface layer material containing an active energy ray curable compound having anti-stain function and/or lubricating functions, to form a surface material layer, and irradiating the resultant hard coat material composition layer and surface material layer with an active energy ray, to cure both the layers simultaneously, thereby forming a hard coat layer (2) being present on the surface of the article (1) and an anti-stain surface layer (3) being present on the hard coat layer (2). The method allows the production of an article having a hard coat layer excellent in stain resistance, lubricity, marring resistance and abrasion resistance, at a reduced cost.

[続葉有]

WO 03/055679 A1



(57) 要約:

防汚性及び潤滑性と、耐擦傷性及び耐摩耗性に優れたハードコートが付与された物体を安価に提供し、ハードコートの形成方法を提供する。ハードコート処理すべき対象物体 1 表面に、活性エネルギー線硬化性化合物を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、ハードコート剤組成物層表面上に、防汚及び／又は潤滑機能を有する活性エネルギー線硬化性化合物を含む表面層用材料を成膜して表面材料層を形成し、形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層に活性エネルギー線を照射して、前記両層を同時に硬化させ、対象物体 1 表面に接するハードコート層 2 とハードコート層 2 表面に接する防汚表面層 3 とを形成する。

明 細 書

複合ハードコート層付き物体及び複合ハードコート層の形成方法

技術分野

本発明は、複合ハードコート層付き物体及び複合ハードコート層の形成方法に関する。本発明において、複合ハードコート層とは、物体表面に設けられた耐擦傷性及び耐摩耗性を担うハードコート層と、ハードコート層表面に設けられた防汚性及び潤滑性を担う防汚表面層とを含む。本発明は、より詳しくは、防汚性及び潤滑性と、耐擦傷性及び耐摩耗性とを必要とする各種物体の分野において、これら諸性能を具備した複合ハードコート層が表面に設けられた物体、及び複合ハードコート層の形成方法に関する。

特に、光記録媒体、光磁気記録媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の各種表示素子などの表面に、それらの光学性能や記録特性を損なうことなく防汚性及び潤滑性と、耐擦傷性及び耐摩耗性とを有する複合ハードコートを形成する方法、及び前記ハードコートが形成された製品に関する。

背景技術

耐擦傷性及び耐摩耗性が必要とされる各種の物体、例えばCD (Compact Disk)、DVD (Digital Versatile Disk) などの光記録媒体、光磁気記録媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の各種表示素子の表面には、通常保護層（ハードコート層）が付与

されている。

これらの各種物体においては、ユーザーの使用によって、その表面に指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れが付着する場合が多い。このような汚れは、一度付着すると除去することは容易でなく、特に、光記録媒体や、この記録再生に用いられる光学レンズにおいては、付着した汚れによって情報信号の記録及び再生に著しい支障が生じるために、大きな問題となる。

また、光磁気記録媒体においては、記録層の上に設けられた有機保護層上を磁界ヘッドが走行するため、保護層の耐摩耗性を高めると同時に、低摩擦係数化することが求められる。

前者の問題を解決する手段として、汚れが付着しにくく、付着しても拭き取りやすい性質、すなわち防汚性を有する層を光学レンズ等の表面に形成する方法が種々提案されている。具体的には、フッ素系又はシリコン系の化合物からなる層を表面に設け、表面に撥水性や撥油性を賦与し、防汚性を向上させる方法を採用することが多い。

一方、後者の問題、すなわち、保護層（ハードコート層）表面の摩擦係数を低減する方法についても、これまでに多くの対策が提案されている。具体的には、例えば、フッ素系ポリマー（例えば、パーフルオロポリエーテル）やシリコン系ポリマー（例えば、ポリジメチルシロキサン）などの液体潤滑剤からなる膜を保護層表面に設け、潤滑性を向上させる手法を用いることが多い。

前者の防汚性と、後者の潤滑性とは本来まったく別の特性であるが、それらの性能を賦与する手段として、フッ素系化合物又はシリコン系化合物を用いることが多いという点では共通している。このため、フッ素系の化合物やシリコン系の化合物を用いてハードコート表面に防汚性又は潤滑性を賦与するに際して、両者に共通して生じる問題点も多い。

フッ素系やシリコン系の化合物には柔らかいものが多く、これらの化合物を用いた場合、十分な耐摩耗性を得ることが極めて困難である。このような問題点を改善するため、フッ素系ポリマー又はシリコン系ポリマーマトリックス中に、 SiO_2 微粒子などの無機フィラーを添加し耐摩耗性を高める方法も考えられている。しかしながら、このような方法では、多少の改善はあっても、無機フィラーを分散するマトリックスとしてフッ素系又はシリコン系のポリマーを用いている限り、満足な耐摩耗性を得ることはできない。

このため、保護層を2層以上の異なる層からなる積層構成とし、下層を高硬度の材料からなる層とし、その表面に、フッ素系やシリコン系の化合物からなる上層を設け、防汚性や潤滑性を賦与する方法が考えられている。この場合、積層保護層の最表面となる上層が下層の硬度を反映するように、フッ素系やシリコン系の化合物からなる上層はできるだけ薄くすることが好ましい。しかしながらこの方法においては、下層と、フッ素系化合物やシリコン系化合物からなる上層との間の密着性を得ることが極めて難しい。

上記の密着性の問題を解決する方法として、例えば以下のような手法が知られている。すなわち、 SiO_2 などの無機物からなる下層をスパッタリングやゾルーゲル法などの方法によって形成し、この下層の表面に、フルオロアルキル基を有するアルコキシシランからなる上層を、蒸着や溶液塗布などの方法によって形成する。その後、微量の水分の存在下で加熱処理を施すことにより、前記アルコキシシランの加水分解により生じたシラノール基同士の間で、及び／又は SiO_2 などからなる下層表面に存在する水酸基と前記シラノール基との間で脱水縮合反応が起こり、上層が化学結合及び／又は水素結合を介して下層表面に固定される。

上記の方法では、下層表面が水酸基などの活性基を高い密度で有していることが望ましい。このため、下層に用いることができる材料は、無機化合物、特に、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnS などの金属酸化物や金属カルコゲナイドに限定される。しかも、下層が SiO_2 などの金属酸化物からなっている場合であっても、上層の前記アルコキシシランとの密着性を十分なものとするためには、上層の形成に先立って予め、下層表面にアルカリ処理、プラズマ処理、コロナ放電処理などの活性化処理を施し、表面の活性基の密度を増やしておく必要がある。

下層として、ポリエチレン、ポリカーボネート又はポリメタクリル酸メチルなどの有機物を用いて、下層表面をプラズマ処理やコロナ放電処理などの方法によって親水化し、この下層表面上に前記アルコキシシランからなる上層を設ける試みもなされている。しかし、この場合には、下層として上記無機物を用いた場合に比べ、密着性に大きく劣り、十分な耐久性は得られていない。

また、ハードコート処理されるべき基材が樹脂製である場合、下層として SiO_2 などの無機物を用いる上記の方法では、ハードコートとしての耐摩耗性を得ることが極めて難しい。 SiO_2 などの無機物からなる層を樹脂製基材表面に設ける場合、形成可能な膜厚は高々数100nm程度である。これ以上の膜厚にすることは製法上も困難であるし、仮に形成できたとしても、基材との弾性率差や熱膨張係数差が著しく大きいために、無機膜の自己破壊が容易に生じる。しかしながら、数100nmの厚さの無機膜によって十分な耐摩耗性を得ることは困難である。また、樹脂製基材と無機膜との間での十分な密着性を得ることも難しい。従って、無機膜が剥離しやすく、この点からも十分な耐摩耗性を得ることは困難である。

このため、ハードコート処理されるべき基材が樹脂製である場合、樹

脂製基材上に高弾性率のプライマー層を設け、プライマー層上に前記無機膜からなる下層を設けて樹脂製基材と無機膜との密着性や無機膜の強度を確保して、さらに下層表面の活性化処理を施し、その下層表面上に前記フッ素系アルコキシシランからなる上層を設ける必要がある。このように、3つの層を順次形成する必要があり、極めて生産性が悪い。

日本国特開平9-137117号公報には、樹脂製基材表面に、分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物とシリカ微粒子等の無機化合物微粒子とを含有する組成物を塗布し、活性エネルギー線照射により光重合させて硬化させ、この硬化被膜表面にコロナ処理又はプラズマ処理を行い、次いでその処理表面に、加水分解によりシラノール基を生成する基を分子中に少なくとも1個有するシラン化合物を塗布し、硬化被膜との密着性を高めたシラン化合物被膜を形成する方法が開示されている。この場合にも、上層のシラン化合物被膜と下層の硬化被膜との密着性を確保するために、硬化被膜表面にコロナ処理又はプラズマ処理を行うことが必要である。

一方、上述の光磁気記録媒体の保護層において、有機保護層表面にパーフルオロポリエーテルやポリジメチルシロキサンなどの液体潤滑剤を塗布し潤滑剤膜を形成する場合は、潤滑剤が粘稠な液体であるため、有機保護層と液体潤滑剤膜との間の密着性はさほど考慮しなくてもよい。しかしながら、長期的には、磁界変調ヘッドが繰り返し摺動することによって潤滑剤が減少したり、長期の保存において潤滑剤が僅かずつながら揮発したりする恐れがある。このため、この方法においても、前記潤滑剤は、有機保護層表面に強固に固定されていることが望ましい。

ところで、先述のように、防汚性を得るためには、保護層表面に撥水性や撥油性を賦与することが必要であるが、これだけで必ずしも充分というわけではない。付着した汚れの拭き取り操作は一般的にユーザーの

手によって行われるから、ユーザーが汚れの拭き取り作業を行った際に、拭き取りが容易であると感じられるためには、保護層表面の摩擦係数の低減を図る必要がある。防汚性と摩擦係数との関係についてはこれまで指摘されることがほとんどなかったが、実際には、防汚性を賦与するにあたって、低摩擦係数化は、撥水・撥油性と共に必須の特性といえる。

また、表面を低摩擦係数化しておくことによって、硬い突起物が接触した際の衝撃を滑らせて逃がすことができるため、擦過傷の発生を抑制することができる。従って、ハードコート of 傷つき防止性をより向上させるという見地からも、表面の低摩擦係数化が要求される。

日本国特開平 6-211945 号公報、日本国特開 2000-301053 号公報には、フルオロアルキルアクリレートと、これと相溶性がないアクリルモノマーを、両者を共に溶解する溶剤に所定の比率で溶かした組成物を基材上に塗布し、塗布後直ちに電子線を照射して硬化させることによってハードコート層を形成することが開示されている。これらの公報によれば、前記組成物を $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の厚さに塗布し、その後直ちに電子線を照射することにより、瞬時に溶剤が蒸発し、且つ、フルオロアルキルアクリレート成分とアクリルモノマー成分とが局在化し、塗膜表面にフルオロアルキルアクリレートが偏在した状態で硬化する。

しかしながら、同両号公報によれば、相溶性のない成分を含む組成物を用いるため、組成物を塗布した後、溶剤揮発による局在化が起こる前に電子線を照射し瞬時に硬化させる必要がある。そのため、塗布から電子線照射のタイミングも難しく、塗工方法も極めて限定される。例えば、スピンコート法などの、溶剤の蒸発速度が速い塗工方法を用いることはできない。

さらに、最も大きな問題として、同両公報記載の方法では、電子線照

射と同時に溶剤を蒸発させるので、硬化被膜中の溶剤を完全に除去できない恐れが高い。同公報では、硬化被膜から溶剤が完全に除去されたかどうかは何ら検証されていない。内部に微量の溶剤が残留している場合、ハードコート形成直後は問題がなくても、長期の使用において、膜にクラックや剥離が生じる恐れがある。また、硬度も不十分なものとなるうえ、ハードコートが形成された基材の反りが徐々に増大しやすい。

また、電子線照射と同時に溶剤を蒸発させる方法では、硬化被膜がポラスな構造になりやすいため、硬度が不足するばかりか、光学特性が劣化する恐れがある。従って、汎用製品への適用には問題がなくても、光学レンズや、光記録媒体などの、非常に高い光学特性を要求される用途に対して適用することは困難である。

すなわち、防汚性、潤滑性及び耐摩耗性を高いレベルで同時に実現したハードコートはこれまで存在していない。

発明の開示

発明の目的

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、防汚性及び潤滑性と、耐擦傷性及び耐摩耗性とに優れたハードコートが付与された物体を安価に提供することにある。また、本発明の目的は、防汚性及び潤滑性と、耐擦傷性及び耐摩耗性とに優れたハードコートを安価に且つ容易に形成する方法を提供することにある。

発明の概要

本発明者らは、鋭意検討した結果、耐擦傷性及び耐摩耗性を担うハードコート層を対象物体表面に、そして、防汚性及び潤滑性を担う防汚表面層を前記ハードコート層表面に、活性エネルギー線の照射によって同

時に硬化させて設けることにより、これら防汚表面層とハードコート層とが強固に密着された複合ハードコート層が形成されることを見だし、本発明に到達した。

本発明は、物体表面に設けられたハードコート層とハードコート層表面に設けられた防汚表面層とを含む複合ハードコート層が付与された物体であって、

ハードコート層は、活性エネルギー線硬化性化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、防汚及び／又は潤滑機能を有する活性エネルギー線硬化性化合物を含む表面層用材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、複合ハードコート層が付与された物体である。ここで、固着とは、例えば実施例で示されるように、複合ハードコート層の撥水性として、ハードコート表面の水の接触角が初期及びウェスでの摺動後のいずれにおいても85度以上であることを意味する。固着していなければ、特に摺動後において、85度以上の接触角は達成できない。

本発明は、防汚表面層は、厚さ1nm以上100nm以下である、前記の複合ハードコート層が付与された物体である。

本発明は、ハードコート剤組成物に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基を有するものである、前記の複合ハードコート層が付与された物体である。

本発明は、表面層用材料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基を有するものである、前記の複合ハードコート層が付与された物体である。

本発明は、表面層用材料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、

シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有する部位と、（メタ）アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも１つの反応性基とを有する化合物を含む、前記の複合ハードコート層が付与された物体である。

本発明は、ハードコート剤組成物には光重合開始剤、及び必要に応じて無機フィラーが含まれている、前記の複合ハードコート層が付与された物体である。

また、本発明は、ハードコート処理すべき対象物体表面に、活性エネルギー線硬化性化合物を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、

ハードコート剤組成物層表面上に、防汚及び／又は潤滑機能を有する活性エネルギー線硬化性化合物を含む表面層用材料を成膜して表面材料層を形成し、

形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層に活性エネルギー線を照射して、前記両層を同時に硬化させ、対象物体表面に接するハードコート層とハードコート層表面に接する防汚表面層とを形成することを特徴とする、対象物体表面にハードコート層と防汚表面層とを含む複合ハードコート層を形成する方法である。

本発明は、防汚表面層を、厚さ１ｎｍ以上１００ｎｍ以下に形成する、前記の複合ハードコート層の形成方法である。

本発明は、対象物体表面にハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成した後、ハードコート剤組成物層を乾燥して、ハードコート剤組成物中に含まれていた溶剤をハードコート剤組成物層から除去し、その後、ハードコート剤組成物層表面上に表面材料層を形成する、前記の複合ハードコート層の形成方法である。

本発明は、対象物体表面にハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成した後、必要に応じてハードコート剤組成物層を乾燥して、活性エネルギー線を照射してハードコート剤組成物層を半硬化の状態として、その後、ハードコート剤組成物層表面上に表面材料層を形成する、前記の複合ハードコート層の形成方法である。

本発明は、表面層用材料を塗布又は蒸着により成膜して表面材料層を形成する、前記の複合ハードコート層の形成方法である。

本発明は、表面層用材料を塗布により成膜するに際して、溶剤として、すでに形成されているハードコート剤組成物層中の活性エネルギー線硬化性化合物を実質的に溶解しない溶剤を用いる、前記の複合ハードコート層の形成方法である。表面層用材料の塗布により表面材料層を形成する場合には、塗布後に乾燥を行う。

本発明は、ハードコート剤組成物に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基を有するものである、前記の複合ハードコート層の形成方法である。

本発明は、表面層用材料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基を有するものである、前記の複合ハードコート層の形成方法である。

本発明は、表面層用材料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有する部位と、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基とを有する化合物を含む、前記の複合ハードコート層の形成方法である。

本発明は、活性エネルギー線として、電子線又は紫外線を用いる、前

記の複合ハードコート層の形成方法である。

本発明は、活性エネルギー線の照射を、酸素濃度 500 ppm 以下の雰囲気中で行う、前記の複合ハードコート層の形成方法である。

本発明は、ハードコート処理すべき対象物体表面に、活性エネルギー線硬化性化合物を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、

ハードコート剤組成物層表面上に、防汚及び／又は潤滑機能を有する活性エネルギー線硬化性化合物を含む表面層用材料を成膜して表面材料層を形成し、

形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層に活性エネルギー線を照射して、前記両層を同時に硬化させ、対象物体表面に接するハードコート層とハードコート層表面に接する防汚表面層とを形成することにより得られた、物体表面に設けられたハードコート層とハードコート層表面に設けられた防汚表面層とを含む複合ハードコート層が付与された物体である。

本発明において、物体としては、例えば、光記録媒体、光磁気記録媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、又は各種表示素子が挙げられる。表示素子としては、例えば、液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等が挙げられる。

この明細書において、「ハードコート剤組成物層」とは、未硬化又は半硬化（一部硬化）状態のハードコート層を意味する。「表面材料層」とは、未硬化状態の表面層すなわち防汚表面層を意味する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の複合ハードコート層が付与された物体の層構成例を

模式的に示す断面図である。

図2は、本発明の複合ハードコート層が付与された光ディスクの一例の概略断面図である。

発明を実施するための形態

図1を参照して、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

図1は、本発明の複合ハードコート層が付与された物体の層構成例を模式的に示す断面図である。図1において、ハードコート処理すべき対象物体(1)表面にハードコート層(2)が形成され、ハードコート層(2)表面に接して防汚表面層(3)が形成されている。ハードコート層(2)と防汚表面層(3)の両層を便宜的に複合ハードコート層という。

対象物体(1)としては、ハードコート処理の必要な種々のものが含まれる。例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂からなるシートや基板が挙げられるが、これらに限定されるものではない。より具体的な製品としては、光記録媒体、光磁気記録媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の各種表示素子が挙げられる。

まず、対象物体(1)表面に、活性エネルギー線硬化性化合物を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、次に、ハードコート剤組成物層表面上に、防汚及び／又は潤滑機能を有する活性エネルギー線硬化性化合物を含む表面層用材料を成膜して表面材料層を形成する。ハードコート剤組成物、及び表面層用材料の各成分について説明する。

ハードコート剤組成物に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物は、

(メタ) アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される少なくとも1つの活性基を有するものであれば、特にその構造は限定されない。活性エネルギー線硬化性化合物は、ハードコートとして十分な硬度を得るため、1つの分子内に2つ以上、好ましくは3つ以上の重合性基を含む多官能モノマーもしくはオリゴマーを含んでいることが好ましい。

このような活性エネルギー線重合性化合物のうち、(メタ) アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、1,6-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、3-(メタ) アクリロイルオキシグリセリンモノ(メタ) アクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、エステルアクリレート等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

また、ビニル基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ヒドロキノンジビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンポリビニルエーテル等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

また、メルカプト基を有する化合物としては、例えば、エチレングリ

コールビス（チオグリコレート）、エチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

ハードコート剤組成物に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物としては、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ハードコート剤組成物は、公知の光重合開始剤を含んでもよい。光重合開始剤は、活性エネルギー線として電子線を用いる場合には特に必要はないが、紫外線を用いる場合には必要となる。光重合開始剤のうち、光ラジカル開始剤としては、例えば、ダロキュア1173、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア907（いずれもチバスペシャルティケミカルズ社製）が挙げられる。光重合開始剤の含有量は、例えば、ハードコート剤組成物（固形分として）中に0.5～5重量％程度である。

ハードコート剤組成物は、必要に応じて耐摩耗性向上のために、無機フィラーを含んでもよい。無機フィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等が挙げられる。無機フィラーの平均粒径は、特に透明性が必要になる場合は100nm以下が好ましく、50nm以下であることがより好ましい。

さらに、硬化被膜の強度や耐摩耗性をより高めるためには、無機フィラーの表面が、活性エネルギー線重合性基を有する化合物で修飾されていることが好ましい。平均粒径が50nm以下であり、且つ活性エネルギー線重合性基を有する化合物で表面修飾されている無機フィラーとし

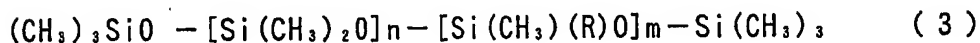
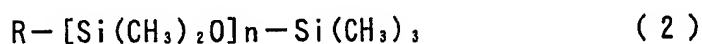
て、例えば日本国特開平11-60235号公報、日本国特開平9-100111号公報、及び日本国特開2001-187812号公報に記載されている反応性シリカ粒子があり、本発明において好ましく用いることができる。なお、日本国特開平11-60235号公報に記載のシリカ粒子は、反応性基としてカチオン反応性のオキセタニル基を含むものであり、日本国特開平9-100111号公報に記載のシリカ粒子は、反応性基としてラジカル反応性の(メタ)アクリロイル基を含んでいる。日本国特開2001-187812号公報に記載のシリカ粒子は、(メタ)アクリロイル基等のラジカル反応性不飽和二重結合と、エポキシ基等のカチオン反応性基とを同時に含むものである。このような無機フィラーをハードコート剤組成物に添加しておくことにより、ハードコート層の耐摩耗性をより高めることができる。無機フィラーの含有量は、例えば、ハードコート剤組成物(固形分として)中に5~80重量%程度である。無機フィラーを80重量%よりも多く含有させると、ハードコート層の膜強度が弱くなりやすい。

また、ハードコート剤組成物はさらに、必要に応じて、非重合性の希釈溶剤、光重合開始助剤、有機フィラー、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、レベリング剤、顔料、ケイ素化合物などを含んでいても差し支えない。前記非重合性の希釈溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、エチルセロソルブ、トルエンなどが挙げられる。

表面層用材料は、その硬化膜が防汚及び/又は潤滑機能を有するものであればよい。すなわち、表面層用材料としては、防汚性(撥水性及び/又は撥油性)及び/又は潤滑性を賦与することができ、且つ、活性エ

エネルギー線重合性の官能基を有していれば、特に限定されない。例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される少なくとも1つの活性エネルギー線重合性官能基を有するシリコーン系化合物、あるいはフッ素系化合物を用いることができる。シリコーン系の置換基や、フッ素含有置換基によって、防汚性及び／又は潤滑性が発現される。一般的には、シリコーン系置換基を有する化合物よりも、フッ素含有置換基を有する化合物の方が、より高い防汚性及び／又は潤滑性、すなわちハードコート表面の水のより大きな接触角が発現される。

シリコーン系化合物としては、シリコーン系の置換基を有する部位と、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される少なくとも1つの反応性基とを有する化合物が挙げられ、より詳細には、例えば下記式(1)から(3)に示す化合物が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。



ここで、Rは、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される少なくとも1つの反応性基を含む置換基であり、n、mは重合度であり、nは5～1000、mは2～100である。

フッ素系化合物としては、フッ素含有(メタ)アクリレート化合物が挙げられ、具体的には、例えば、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、1H,1H,5H

ーオクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロデシル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルオクチル）エチル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エチル（メタ）アクリレート、1H,H,9H-ヘキサデカフルオロノニル（メタ）アクリレート等のフッ化アクリレートが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。例えば、（メタ）アクリレート基が導入されたパーフルオロポリエーテルなどの高分子化合物、あるいは（メタ）アクリレート基の代わりにビニル基又はメルカプト基を有するフッ素系化合物等も好ましく用いることができる。Fombrin Z DOL（アルコール変性パーフルオロポリエーテル（アウジモント社製））のジアクリレート、ART 3、ART 4（共栄社化学）が具体例として挙げられる。

表面層用材料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物としては、上記シリコン系化合物及びフッ素系化合物の内から1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。表面層用材料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物は、電子線硬化性であることが好ましい。また、表面層用材料中の成分の一部として、前述したハードコート剤組成物に用いられる活性エネルギー線硬化性化合物が含まれていてもよい。

また、表面層用材料中には、ハードコート剤組成物におけるのと同様に、必要に応じて、非重合性の希釈溶剤、光重合開始剤、光重合開始助剤、有機フィラー、無機フィラー、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、レベリング剤、顔料、ケイ素化合物などを含

んでいても差し支えない。

本発明において、まず、対象物体(1) 表面に、上記ハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成する。塗布方法は、限定されることなく、スピコート法、ディップコート法、グラビアコート法等の各種塗布方法を用いるとよい。

対象物体(1) 表面にハードコート剤組成物を塗布した後、表面層用材料を成膜するのに先立って、ハードコート剤組成物層の流動性をなくしておくことが好ましい。ハードコート剤組成物層の流動性をなくしておくことによって、これの上に表面層用材料を成膜する際に、ハードコート剤組成物層の膜厚変動や、表面性の悪化を防ぐことができ、表面層用材料を均一に成膜しやすい。

ハードコート剤組成物層の流動性をなくするためには、例えば、ハードコート剤組成物に希釈溶剤が含まれる場合には、塗布後に乾燥して、ハードコート剤組成物中に含まれていた溶剤をハードコート剤組成物層から除去するとよい。また、塗布後に必要に応じて乾燥して、紫外線等の活性エネルギー線を照射してハードコート剤組成物層を半硬化の状態としてもよい。ハードコート剤組成物層が完全には硬化しないように、活性エネルギー線の照射に注意する。なお、半硬化とは、塗布されたハードコート剤組成物の一部が未反応であることを意味する。従って、ハードコート剤組成物層の物理的な硬化度は特に問わず、表面の粘着性（タック）が消失していても差し支えない。この際の紫外線照射量は、ハードコート層の厚さにもよるが、例えば $1 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $1 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ とするとよい。この程度の紫外線照射量で、半硬化状態のハードコート剤組成物層が得られやすい。

ハードコート剤組成物層の硬化により得られるハードコート層の厚さ

は、特に限定されることなく、対象物体に種類や用途によって適宜決定するとよい。例えば、対象物体が、光記録ディスクの場合には、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下となるように形成するとよい。 $1\ \mu\text{m}$ 未満では、ディスクに十分な表面硬度を与えることができず、 $10\ \mu\text{m}$ を超えると、クラックが発生したり、ディスクの反りが大きくなる傾向にある。

次に、未硬化又は一部硬化（半硬化）状態のハードコート剤組成物層表面上に、上記表面層用材料を成膜して表面材料層を形成する。表面材料層は、硬化後に得られる防汚表面層の厚さが、 $1\ \text{nm}$ 以上 $100\ \text{nm}$ 以下、好ましくは $5\ \text{nm}$ 以上 $50\ \text{nm}$ 以下となるように形成するとよい。 $1\ \text{nm}$ 未満では、防汚性及び潤滑性の効果があまり得られず、 $100\ \text{nm}$ を超えると、下層のハードコート層の硬度があまり反映されず、耐擦傷性及び耐摩耗性の効果が減少してしまう。

成膜は、表面層用材料の塗布により、あるいは蒸着により行うことができる。塗布は、上記表面層用材料を適当な溶剤で希釈し、この塗布液を限定されることなく、スピンコート法、ディップコート法、グラビアコート法、スプレーコート法等の各種塗布方法で塗布するとよい。塗布後、乾燥を行う。

この際の溶剤としては、未硬化又は一部硬化（半硬化）状態のハードコート剤組成物層中の活性エネルギー線硬化性化合物を実質的に溶解しない溶剤を選択して用いることが好ましい。前記ハードコート剤組成物層を実質的に溶解するか否かは、溶剤の種類だけでなく、塗布方法にも依存する。例えば、表面材料層の塗布方法としてスピンコート法を用いる際は、多くの場合、スピンコート時に塗布液に含まれる希釈溶剤の大半は揮発するため、前記ハードコート剤組成物層をある程度溶解する溶剤を希釈溶剤として用いても、実用上は問題にならない。一方、例えば、

表面材料層の塗布方法としてディップコート法を用いる場合は、未硬化の前記ハードコート剤組成物層表面と、表面材料層塗布液との接触時間が長いため、前記ハードコート剤組成物層材料をまったく溶解しないか、ほとんど溶解しない溶剤を用いる必要がある。

ディップコート法において用い得る溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-オクタン、イソオクタン等の飽和炭化水素、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等のケイ素化合物、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン等のフルオロカーボンなどが挙げられる。スピンコート法において用い得る溶剤としては、前記の各種溶剤の他に、例えば、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、ジブチルエーテル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、HFC 43-10mee、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタンなどが挙げられる。

このようにして、未硬化又は一部硬化（半硬化）状態のハードコート剤組成物層と、その表面上に未硬化の表面材料層とを形成する。

次に、形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層に活性エネルギー線を照射して、前記両層を同時に硬化させる。この際、前記両層を完全に硬化させ得るに十分なエネルギー量の活性エネルギー線を照射し、両層の硬化反応を完結させる。この際、電子線の照射量は、例えば1～50 Mrad、好ましくは3～30 Mradとするとよい。また、電子線の加速電圧は、例えば20～200 kVとするとよい。但し、後述するような記録層を有する光情報媒体の場合は、記録層にダメージを与えないように、例えば20～100 kV、好ましくは30～70 kV

とするとよい。未硬化又は一部硬化（半硬化）状態のハードコート剤組成物層とその表面上に接して設けられた未硬化の表面材料層とを同時に硬化させることにより、これら両層が界面において強固に密着され、すなわち、硬化したハードコート層(2)上に硬化した防汚表面層(3)が密着性良く得られる。

本発明のこのようなプロセスを用いることにより、高硬度のハードコート層(2)上に、その硬度が最表面に反映される程度に薄く、且つ良好な撥水性・潤滑性を有する防汚表面層(3)を設けると共に、ハードコート層(2)と防汚表面層(3)の良好な密着性が得られる。

ハードコート剤組成物層及び表面材料層を同時硬化させる手段としては、紫外線、電子線、可視光などの活性エネルギー線の中から適切なものを選択して用いればよい。ただし、本発明においては、防汚表面層の厚さが1 nm以上100 nm以下、好ましくは5 nm以上50 nm以下と極めて薄く、ハードコート層との良好な密着性を得るために、両層の界面近傍において良好な反応性が得られる硬化手段を用いる必要がある。

具体的には、前記活性エネルギー線として電子線又は紫外線のいずれを用いる場合でも、活性エネルギー線照射雰囲気中の酸素濃度が500 ppm以下、好ましくは200 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下となるように、窒素などの不活性ガスによるパージを行うことが好ましい。これは、照射雰囲気中で生じる酸素ラジカルに起因する表面の硬化阻害を抑制するためである。あるいは、照射雰囲気中の酸素濃度を制御する代わりに、ハードコート剤組成物及び／又は防汚及び潤滑機能性材料中に、従来公知の各種酸素阻害抑制剤を添加しておいてもよい。このような酸素阻害抑制剤としては、例えば、日本国特開2000-109828号公報、日本国特開2000-109828号公報及び日本国特開2000-144011号公報に記載されている酸素阻害抑制剤

を用いることができる。いうまでもなく、上記酸素阻害抑制剤と、照射雰囲気中の酸素濃度制御とを併用しても差し支えない。

このような材料及び成膜、硬化方法を用いることにより、耐摩耗性及び撥水・潤滑性にすぐれ、その耐久性も良好な複合ハードコート層が形成される。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔実施例 1〕

厚さ 0.6 mm のポリカーボネート基板（直径 12 cm）上に、紫外線／電子線硬化型ハードコート剤（J S R 社製、デソライト Z7503）をスピンコート法により塗布した後、大気中 60℃ で 3 分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤を除去して、未硬化のハードコート層を形成した。なお、上記ハードコート剤は日本国特開平 9-100111 号公報に示される反応性無機フィラーを含む組成物であった。

次いで、式（4）の構造を有するシリコンアクリレート（信越化学工業社製、X-22-2445）の 0.2%（質量百分率）*n*-オクタン溶液を、上記未硬化ハードコート層上にスピンコート法によって塗布し、これを 60℃ で 1 分間乾燥し、未硬化表面層とした。



（ここで、*R* は $-C_3H_7OCOCH=CH_2$ であり、重合度 *n* は約 40 である）

次いで、窒素気流下で電子線を照射することによりハードコート層と表面層とを同時に硬化させた。電子線照射装置 Curetron（日新ハイボルテージ（株）製）を用い、電子線加速電圧を 200 kV、照射

線量を5 Mradとした。照射雰囲気酸素濃度は80 ppmであった。ハードコート層の膜厚は3.2 μm 、表面層の膜厚は約21 nmであった。なお、ハードコート層の膜厚は、接触探針式の表面形状測定機により測定した。表面層の膜厚は、シリコンオイル（信越化学工業社製、KF-96）を標準物質として、蛍光X線分析（XRF）により測定した。このようにして、複合ハードコート層付き基板を得た。

【実施例2】

厚さ0.6 mmのポリカーボネート基板（直径12 cm）上に、紫外線／電子線硬化型ハードコート剤（JSR社製、デソライトZ7503）をスピンコート法により塗布した後、大気中60℃で3分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤を除去して、未硬化のハードコート層を形成した。

次いで、2-（パーフルオロデシル）エチルアクリレート（ダイキンファインケミカル研究所社製）の0.2%（質量百分率）フロリナートFC-77（住友スリーエム社製）溶液を上記未硬化ハードコート層上にスピンコート法によって塗布し、これを60℃で3分間乾燥し、未硬化表面層を形成した。その後、実施例1と同様の電子線照射条件で、窒素気流下で電子線を照射することによりハードコート層と表面層とを同時に硬化させた。ハードコート層の膜厚は3.1 μm 、表面層の膜厚は約30 nmであった。なお、表面層の膜厚は、パーフルオロポリエーテル（ダイキン工業社製、デムナム）を標準物質として、蛍光X線分析（XRF）により測定した。このようにして、複合ハードコート層付き基板を得た。

【実施例3】

厚さ 0.6 mm のポリカーボネート基板（直径 12 cm）上に、紫外線／電子線硬化型ハードコート剤（J S R 社製、デソライト Z7503）をスピンコート法により塗布し、大気中 60℃ で 3 分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤を除去して、その後、大気中で紫外線（高圧水銀灯、100 mJ / cm²）を照射して、半硬化のハードコート層を形成した。

次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテル 100 重量部に対し、シリコンアクリレート（信越化学工業社製、X-22-2445）0.2 重量部及び光ラジカル開始剤（チバススペシャルティケミカルズ社製、イルガキュア 907）0.04 重量部を添加した溶液を、上記半硬化ハードコート層上にスピンコート法によって塗布し、これを 60℃ で 1 分間乾燥し、未硬化表面層とした。

次いで、窒素気流下で紫外線（高圧水銀灯、2000 mJ / cm²）を照射することによりハードコート層と表面層とを同時に硬化させた。紫外線照射雰囲気中の酸素濃度は 5 ppm であった。ハードコート層の膜厚は 3.2 μm、表面層の膜厚は約 25 nm であった。なお、表面層の膜厚は、シリコンオイル（信越化学工業社製、KF-96）を標準物質として、蛍光 X 線分析（XRF）により測定した。このようにして、複合ハードコート層付き基板を得た。

[比較例 1]

紫外線／電子線硬化型ハードコート剤（J S R 社製、デソライト Z7503）95 重量部に、フッ化アクリレートとして 2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート（ダイキンファインケミカル研究所社製）5 重量部を添加し、均一な組成物を調製した。上記組成物を、厚さ 0.6 mm のポリカーボネート基板（直径 12 cm）上にスピンコート法によ

り塗布した後、直ちに窒素気流下で電子線を照射することによりハードコート層付き基板を作製した。電子線照射条件は実施例1と同様にした。ハードコート層の膜厚は $3.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[比較例2]

厚さ 0.6 mm のポリカーボネート基板（直径 12 cm ）上に、紫外線／電子線硬化型ハードコート剤（JSR社製、デソライトZ7503）をスピコート法により塗布し、大気中 60°C で3分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤を除去して、その後、大気中で紫外線（高圧水銀灯、 2000 mJ/cm^2 ）を照射して、完全に硬化させたハードコート層を形成した。

次いで、シリコンアクリレート（信越化学工業社製、X-22-2445）の 0.2% （質量百分率） n -オクタン溶液を、上記完全硬化ハードコート層上にスピコート法によって塗布し、これを 60°C で1分間乾燥し、未硬化表面層とした。その後、実施例1と同様の電子線照射条件で、窒素気流下で電子線を照射することにより表面層を硬化させ、複合ハードコート層付き基板を得た。ハードコート層の膜厚は $3.3\text{ }\mu\text{m}$ 、表面層の膜厚は約 16 nm であった。

（評価）

実施例1～3及び比較例1～2で作製した各試料について、以下に示す性能試験を行った。

（1）耐摩耗性

スチールワール＃0000を用い、試料のハードコート表面を、荷重 4.9 N/cm^2 にて20往復摺動した際に生じた傷の程度を目視により判定した。判定基準は以下の通りである。

○：傷発生なし

△：わずかに傷発生

×：傷発生

(2) 撥水性及びその耐久性

試料のハードコート表面の水の接触角を測定した。測定は、初期と、溶剤を含ませたウェスで試料表面を摺動した後それぞれについて行った。摺動条件は以下の通りであった。すなわち、不織布（旭化成工業社製、ベンコットリントフリーCT-8）にアセトンを含浸させ、荷重4.9 N/cm²にて50往復摺動した。接触角の測定は、協和界面科学社製、接触角計CA-Dを用いて、気温20℃、相対湿度60%の環境下で行った。

表1

| | 表面層 | 耐摩耗性 | 接触角（度） | |
|------|--------|------|--------|-------|
| | | | 初期 | 摺動後 |
| 実施例1 | シリコーン系 | ○ | 98.7 | 97.8 |
| 実施例2 | フッ素系 | ○ | 105.3 | 103.0 |
| 実施例3 | シリコーン系 | ○ | 96.1 | 93.4 |
| 比較例1 | フッ素系 | ○ | 67.0 | 65.7 |
| 比較例2 | シリコーン系 | ○ | 85.7 | 58.2 |

以上の測定結果を表1に示す。

表1から、実施例1～3のハードコート層付き基板は、非常に高い表面硬度を有すると共に、撥水性に優れ、その耐久性も極めて良好であった。特に、フッ化アクリレートを防汚表面層に用いたので、実施例2のハードコート層付き基板が優れた性能を有していた。

比較例 1 においては、実施例 2 と同じタイプの材料を用いたにも係わらず、初期、ウェスでの摺動後ともに撥水性に著しく劣っていた。すなわち、活性エネルギー線硬化型樹脂にフッ化アクリレートを混合し、塗布・硬化させただけではフッ化アクリレート成分が塗膜表面に露出せず、所期の目的を達成できなかった。さらに、比較例 1 では、調製した組成物を基材表面に塗布している段階で著しい塗布ムラを生じるのが確認された。これは、スピンコート時に希釈溶剤が揮発し、相溶性のないアクリルモノマーとフッ化アクリレートとが急激に相分離を起こしたことによるものであり、この点からも、ハードコートとしての実用に耐えるものではなかった。

比較例 2 においては、実施例 1 と同じ材料を用いたにも係わらず、ハードコート層を完全に硬化させた後に、表面層の塗布及び硬化を行ったために、実施例 1 に比べ、初期の撥水性に劣り、特に、ウェスでの摺動後の撥水性に著しく劣っていた。すなわち、表面層のハードコート層への密着性が劣っていた。

[実施例 4]

この実施例は、複合ハードコート層が付与された光情報媒体（以下、光ディスクと略記する）の製造例である。この実施例では、相変化型の光ディスクを製造したが、本発明はこれに限らず、再生専用型の光ディスク、1 回のみ記録可能な光ディスク等、記録層の種類によらず広く適用が可能である。

図 2 は、複合ハードコート層が付与された光ディスクの一例の概略断面図である。図 2 において、光ディスク(11)は、支持基体(12)の情報ビットやプリグループ等の微細凹凸が形成されている側の面上に、反射層(13)、第 2 誘電体層(14)、相変化記録材料層(15)及び第 1 誘電体層(16)

をこの順で有し、第1誘電体層(16)上に光透過層(18)を有し、光透過層(18)上にハードコート層(19)及び防汚表面層(20)を有する。この例では、反射層(13)、第2誘電体層(14)、相変化記録材料層(15)及び第1誘電体層(16)が記録層(17)を構成する。ハードコート層(19)及び防汚表面層(20)の両層を便宜的に複合ハードコート層という。光ディスク(11)は、防汚表面層(20)、ハードコート層(19)及び光透過層(18)を通して、記録又は再生のためのレーザー光が入射するように使用される。

図2に示す層構成の光記録ディスクサンプルを以下のようにして作製した。

情報記録のためにグループが形成されたディスク状支持基体(12)（ポリカーボネート製、直径120mm、厚さ1.1mm）の表面に、 $Al_{90}Pd_{10}Cu_{10}$ （原子比）からなる厚さ100nmの反射層(13)をスパッタリング法により形成した。前記グループの深さは、波長 $\lambda = 405\text{ nm}$ における光路長で表して $\lambda/6$ とした。グループ記録方式における記録トラックピッチは、 $0.32\text{ }\mu\text{m}$ とした。

次いで、反射層(13)表面に、 Al_2O_3 ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ20nmの第2誘電体層(14)を形成した。第2誘電体層(14)表面に、相変化材料からなる合金ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ12nmの記録材料層(15)を形成した。記録材料層(15)の組成（原子比）は、 $Sb_{74}Te_{18}(Ge_7In_1)$ とした。記録材料層(15)表面に、 $ZnS(80\text{ モル}\%) - SiO_2(20\text{ モル}\%)$ ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ130nmの第1誘電体層(16)を形成した。

次いで、第1誘電体層(16)表面に、下記組成のラジカル重合性の紫外線硬化型樹脂をスピンコート法により塗布し、紫外線を照射して、硬化

後の厚さが $98\ \mu\text{m}$ となるように光透過層(18)を形成した。

(光透過層：紫外線硬化型樹脂の組成)

| | |
|-------------------------------|-------|
| ウレタンアクリレートオリゴマー | 50重量部 |
| (三菱レイヨン(株)製、ダイヤビームUK6035) | |
| イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート | 10重量部 |
| (東亜合成(株)製、アロニックスM315) | |
| イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート | 5重量部 |
| (東亜合成(株)製、アロニックスM215) | |
| テトラヒドロフルフリルアクリレート | 25重量部 |
| 光重合開始剤(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン) | 3重量部 |

次いで、光透過層(18)上に、下記組成の紫外線／電子線硬化型ハードコート剤をスピンコート法により塗布した後、大気中 60°C で3分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤を除去して、未硬化のハードコート層(19)を形成した。

(ハードコート剤の組成)

| | |
|---|--------|
| 反応性基修飾コロイダルシリカ(分散媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、不揮発分：40重量%) | 100重量部 |
| ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート | 48重量部 |
| テトラヒドロフルフリルアクリレート | 12重量部 |
| プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 40重量部 |
| (非反応性希釈溶剤) | |
| イルガキュア184(重合開始剤) | 5重量部 |

次いで、2-（パーフルオロデシル）エチルアクリレート（ダイキンファインケミカル研究所社製）の0.25%（質量百分率）フロリナートFC-77（住友スリーエム社製）溶液を上記未硬化ハードコート層(19)上にスピンコート法によって塗布し、これを60℃で3分間乾燥し、未硬化表面層(20)を形成した。

その後、窒素気流下で電子線を照射することにより、ハードコート層(19)と表面層(20)とを同時に硬化させた。電子線照射装置Min-EB（ウシオ電機社製）を用い、電子線加速電圧を50kV、照射線量を5Mradとした。照射雰囲気中の酸素濃度は80ppmであった。ハードコート層(19)の膜厚は2.5μm、表面層(20)の膜厚は約28nmであった。なお、表面層の膜厚は、パーフルオロポリエーテル（ダイキン工業社製、デムナム）を標準物質として、蛍光X線分析（XRF）により測定した。このようにして、複合ハードコート層が付与された光記録ディスクサンプルNo. 1を得た。

〔比較例3〕

実施例4と同様にして、ディスク状支持基体(12)の表面上に、反射層(13)、第2誘電体層(14)、相変化記録材料層(15)及び光透過層(18)を順次形成した。

次いで、光透過層(18)上に、下記組成の紫外線／電子線硬化型ハードコート剤をスピンコート法により塗布した後、直ちに窒素気流下で電子線を照射することにより、ハードコート層が付与された光記録ディスクサンプルNo. 2を得た。この際の電子線照射条件は実施例4と同様であった。ハードコート層の膜厚は2.8μmであった。

(ハードコート剤の組成)

| | |
|---|--------|
| 反応性基修飾コロイダルシリカ（分散媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、不揮発分：40重量％） | 100重量部 |
| ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート | 48重量部 |
| テトラヒドロフルフリルアクリレート | 12重量部 |
| プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 40重量部 |
| (非反応性希釈溶剤) | |
| 2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート | 5重量部 |
| イルガキュア184（重合開始剤） | 5重量部 |

[比較例4]

実施例4と同様にして、ディスク状支持基体(12)の表面上に、反射層(13)、第2誘電体層(14)、相変化記録材料層(15)及び光透過層(18)を順次形成した。

次いで、光透過層(18)上に、実施例4で用いたのと同じ組成の紫外線／電子線硬化型ハードコート剤をスピコート法により塗布し、大気中60℃で3分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤を除去して、その後、大気中で紫外線（高圧水銀灯、2000mJ/cm²）を照射して、完全に硬化させたハードコート層を形成した。

次いで、シリコンアクリレート（信越化学工業社製、X-22-2445）の0.25%（質量百分率）n-オクタン溶液を、上記完全硬化ハードコート層上にスピコート法によって塗布し、これを60℃で1分間乾燥し、未硬化表面層とした。その後、実施例4と同様の電子線照射条件で、窒素気流下で電子線を照射することにより表面層を硬化させ、複合ハードコート層が付与された光記録ディスクサンプルNo. 3を得た。ハードコート層の膜厚は3.0μm、表面層の膜厚は約21nmであっ

た。

(評価)

実施例4及び比較例3～4で作製した各光記録ディスクサンプルNo. 1～3について、光ディスク評価装置(パルステック社製、DDU-1000)を用い、下記条件にて記録・再生特性の評価を行った。

レーザー波長: 405 nm

対物レンズ開口数NA: 0.85

線速度: 6.5 m/s

記録信号: 1-7変調信号(最短信号長2T)

記録領域: グループ記録

(1) 耐摩耗性

各光記録ディスクサンプルの半径40 mm付近にランダム信号を記録し、初期のジッタ値を測定した。次いで、各ディスクのハードコート側表面を、スチールウール#0000を用いて荷重2.5 N/cm²にて20往復擦り、その後、再度ジッタ値を測定した(試験後のジッタ値)。なお、スチールウールでの摺動方向は、ディスクの半径方向とし、スチールウールは1.0 cm×1.0 cmの大きさのものを用いた。

(2) 防汚性

各光記録ディスクサンプルの半径40 mm付近にランダム信号を記録し、初期のジッタ値を測定した。次いで、各ディスクのハードコート側表面の半径40 mm付近に、9.8 Nの押圧で中指を10秒間押し付けることにより指紋を付着させた。その後、市販のティッシュペーパー((株)クレシア製)を8組重ねたものを用いて、付着した指紋をディスクの内周から外周にかけてゆっくりと拭き取った。拭き取りの際の押圧は4.9 N/cm²とし、拭き取り回数は1回とした。その後、再度

ジッタ値を測定した（試験後のジッタ値）。

表2

| | | ジッタ (%) | |
|-----------------------|------|---------|-------|
| | | 初期 | 試験後 |
| 光記録ディスク サンプルN o. 1 | 耐摩耗性 | 7. 6 | 7. 6 |
| | 防汚性 | 7. 6 | 7. 8 |
| 光記録ディスク サンプルN o. 2 | 耐摩耗性 | 13. 5 | 16. 2 |
| | 防汚性 | 13. 5 | 17. 3 |
| 光記録ディスク サンプルN o. 3 | 耐摩耗性 | 7. 7 | 7. 8 |
| | 防汚性 | 7. 7 | 13. 5 |

以上の測定結果を表2に示す。

表2から、光記録ディスクサンプルN o. 1は、耐摩耗性及び防汚性いずれの試験においても、初期及び試験後のジッタ値に優れていた。

上記実施例では、相変化型光ディスクへの複合ハードコート層の付与を示した。しかしながら、本発明は、記録層が相変化型の光ディスクのみならず、再生専用型光ディスクや、追記型光ディスクにも適用される。さらに、本発明は、光情報媒体のみならず、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び各種表示素子にも適用される。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

産業上の利用可能性

本発明によれば、高い耐摩耗性を有するとともに、撥水性・潤滑性にも優れ、且つ、その耐久性も極めて良好なハードコートが付与された物体が安価に且つ容易に提供される。

請 求 の 範 囲

1. 物体表面に設けられたハードコート層とハードコート層表面に設けられた防汚表面層とを含む複合ハードコート層が付与された物体であって、

ハードコート層は、活性エネルギー線硬化性化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、防汚及び／又は潤滑機能を有する活性エネルギー線硬化性化合物を含む表面層用材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、複合ハードコート層が付与された物体。

2. 防汚表面層は、厚さ1 nm以上100 nm以下である、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

3. ハードコート剤組成物に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基を有するものである、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

4. 表面層用材料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基を有するものである、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

5. 表面層用材料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有する部位と、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基とを有する化合物を含む、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

6. ハードコート剤組成物には光重合開始剤、及び必要に応じて

無機フィラーが含まれている、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

7. ハードコート処理すべき対象物体表面に、活性エネルギー線硬化性化合物を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、

ハードコート剤組成物層表面上に、防汚及び／又は潤滑機能を有する活性エネルギー線硬化性化合物を含む表面層用材料を成膜して表面材料層を形成し、

形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層に活性エネルギー線を照射して、前記両層を同時に硬化させ、対象物体表面に接するハードコート層とハードコート層表面に接する防汚表面層とを形成することとを特徴とする、対象物体表面にハードコート層と防汚表面層とを含む複合ハードコート層を形成する方法。

8. 防汚表面層を、厚さ1nm以上100nm以下に形成する、請求の範囲第7項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

9. 対象物体表面にハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成した後、ハードコート剤組成物層を乾燥して、ハードコート剤組成物中に含まれていた溶剤をハードコート剤組成物層から除去し、その後、ハードコート剤組成物層表面上に表面材料層を形成する、請求の範囲第7項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

10. 対象物体表面にハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成した後、必要に応じてハードコート剤組成物層を乾燥して、活性エネルギー線を照射してハードコート剤組成物層を半硬化の状態として、その後、ハードコート剤組成物層表面上に表面材料層を形成する、請求の範囲第7項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

11. 表面層用材料を塗布又は蒸着により成膜して表面材料層を

形成する、請求の範囲第7項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

12. 表面層用材料を塗布により成膜するに際して、溶剤として、すでに形成されているハードコート剤組成物層中の活性エネルギー線硬化性化合物を実質的に溶解しない溶剤を用いる、請求の範囲第11項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

13. ハードコート剤組成物に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基を有するものである、請求の範囲第7項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

14. 表面層用材料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基を有するものである、請求の範囲第7項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

15. 表面層用材料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物が、シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有する部位と、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群から選択される少なくとも1つの反応性基とを有する化合物を含む、請求の範囲第7項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

16. 活性エネルギー線として、電子線又は紫外線を用いる、請求の範囲第7項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

17. 活性エネルギー線の照射を、酸素濃度500ppm以下の雰囲気中で行う、請求の範囲第7項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

18. ハードコート処理すべき対象物体表面に、活性エネルギー線硬化性化合物を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、

ハードコート剤組成物層表面上に、防汚及び／又は潤滑機能を有する活性エネルギー線硬化性化合物を含む表面層用材料を成膜して表面材料層を形成し、

形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層に活性エネルギー線を照射して、前記両層を同時に硬化させ、対象物体表面に接するハードコート層とハードコート層表面に接する防汚表面層とを形成することにより得られた、物体表面に設けられたハードコート層とハードコート層表面に設けられた防汚表面層とを含む複合ハードコート層が付与された物体。

19. 物体が、光記録媒体、光磁気記録媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、又は各種表示素子である、請求の範囲第1項又は第18項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

1/1

図 1

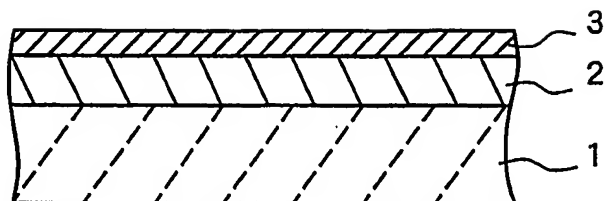
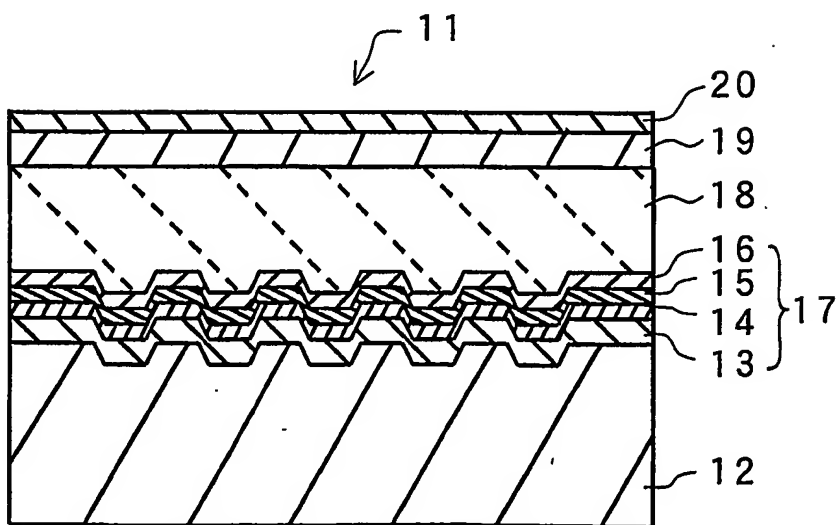


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B27/16, C08J7/04, G11B7/24, G11B7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B27/00-27/42, C08J7/00-7/18, G11B7/24-7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 7-268036 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 October, 1995 (17.10.95), Full text (Family: none) | 1-19 |
| A | JP 9-159804 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 June, 1997 (20.06.97), Full text (Family: none) | 1-19 |
| A | JP 2001-194504 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 July, 2001 (19.07.01), Full text (Family: none) | 1-19 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 April, 2003 (01.04.03)

Date of mailing of the international search report
30 April, 2003 (30.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B27/16, C08J7/04, G11B7/24, G11B7/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B27/00-27/42, C08J7/00-7/18, G11B7/24-7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|----------------|--|------------------|
| A | J P 7-268036 A (住友化学工業株式会社) 1995. 10. 17, 全文 (ファミリーなし) | 1-19 |
| A | J P 9-159804 A (住友化学工業株式会社) 1997. 06. 20, 全文 (ファミリーなし) | 1-19 |
| A | J P 2001-194504 A (凸版印刷株式会社) 2001. 07. 19, 全文 (ファミリーなし) | 1-19 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 04. 03

国際調査報告の発送日

30.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 健治

4S

7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3430